

Właściwości cieplne

Ćwiczenie 4A: Wyznaczanie współczynnika rozszerzalności cieplnej materiałów

Część teoretyczna: dr hab. Grzegorz Grabowski

Część praktyczna: dr hab. inż. Paweł Rutkowski

KCiMO, WIMiC, AGH

Lipiec 2024, ver. 1.0

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla wybranego materiału oraz wartości średniego współczynnika rozszerzalności cieplnej w analizowanym przedziale temperatury. Ponadto, zaznajomienie się w praktyce z metodyką pomiarów dylatometrycznych, a w szczególności, zapoznanie się ze źródłami niepewności pomiarowych i technikami korekcyjnymi, stosowanymi podczas takich pomiarów.

Zagadnienia do przygotowania

W celu realizacji ćwiczenia wymagana jest znajomość następujących pojęć i zagadnień:

- objętościowy i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,
- wpływ rodzaju wiązań chemicznych na rozszerzalność cieplną ciał stałych,
- monokryształ, polikryształ, materiał amorficzny, kompozyt,
- struktura i mikrostruktura materiału,
- izotropia i anizotropia rozszerzalności cieplnej,
- zależność rozszerzalności cieplnej od temperatury, struktury i mikrostruktury materiału,
- przemiana polimorficzna odwracalna i nieodwracalna,
- wydłużenie bezwzględne i względne, odkształcenie,
- odkształcenie sprężyste i lepkościowe, prawo Hooke'a
- podstawy budowy dylatometru,
- praktyczne aspekty zjawiska rozszerzalności cieplnej materiałów.

Wymienione zagadnienia zostały ujęte w części teoretycznej, ale ich szczegółowe omówienie można znaleźć w literaturze uzupełniającej [1-5], zebranej pod koniec instrukcji.

1. Część teoretyczna

1.1. Wstęp

Wskutek ogrzewania lub chłodzenia, ciała stałe zmieniają swoje wymiary. Zjawisko to, nazywane **rozszerzalnością cieplną**, jest na ogół trudne do zaobserwowania. Efekt wywołany zmianą temperatury, w postaci wydłużenia lub skurczu ciała, jest niewielki i zazwyczaj całkowicie odwracalny. Oznacza to, że ogrzane ciało, które nieznacznie rozszerzyło się, po ochłodzeniu do pierwotnej temperatury ponownie uzyskuje początkowe wymiary. W inżynierii, wpływ rozszerzalności cieplnej materiału staje się istotny dla elementów wielkogabarytowych: przęseł mostów, napowietrznych linii elektroenergetycznych, szyn kolejowych i tramwajowych oraz elementów narażonych na duże zmiany temperatury: pieców, elementów silników spalinyowych, paneli fotowoltaicznych, dysz rakiet. Zjawisko rozszerzalności cieplnej musi być również uwzględniane podczas projektowania i eksploatacji precyzyjnych urządzeń, w których tolerancja wymiarowa jest niewielka.

1.2. Ilościowy opis rozszerzalności cieplnej

W ujęciu termodynamicznym, zjawisko polegające na zmianie wymiarów ciała wywołanych zmianą temperatury, opisywane jest ilościowo **objętościowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej** β , który definiuje równanie:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

Współczynnik β , ujmuje więc zmianę objętości ciała V , wywołaną nieskończenie małą zmianą temperatury T przy stałym ciśnieniu p .

Tak zdefiniowany, objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej, wykorzystywany jest do analizy zmian wywołanych ogrzewaniem lub chłodzeniem gazów i cieczy. Dla ciał stałych, ten ogólny opis rozszerzalności cieplnej, może być wystarczający jedynie w przypadku materiałów izotropowych, w których liniowe zmiany wymiarów wywołane zmianą temperatury są jednakowe w każdym kierunku przestrzeni. Można wykazać, że dla materiałów izotropowych, związek między objętościowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej β , a współczynnikiem α , ujmującym liniowe zmiany wymiarów ciała, z dobrym przybliżeniem dany jest równaniem $\beta \approx 3\alpha$.

Dla monokryształów oraz innych ciał stałych, posiadających kierunkowo uporządkowaną budowę wewnętrzną (np. kompozytów włóknistych), zmiana wymiarów, wywołana zmianą temperatury, w różnych kierunkach przestrzeni nie jest jednakowa. Takie ciała wykazują zatem anizotropię rozszerzalności cieplnej. Ponadto, w przypadku ciał stałych ściśliwość izotermiczna jest niewielka¹, dlatego do opisu ich wydłużenia, stosowany jest **liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej** określony równaniem:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT}. \quad (2)$$

Współczynnik α , określa więc wydłużenie ciała odniesione do długości początkowej l_0 , wyznaczonej w temperaturze referencyjnej T_0 , wywołane nieskończenie małym przyrostem temperatury.

¹ Ściśliwość izotermiczna $\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ staje się istotna dla ciał stałych, dopiero w przy ciśnieniu rzędu setek MPa. Ciśnienie takie może być uzyskiwane np. w toroidalnych komorach ciśnieniowych, kowadłach Bridgmana.

Podstawową jednostką liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej α (podobnie jak β) jest $1/K$, choć w praktyce, stosowaną nadal jednostką jest $1/^\circ C$.

Znajomość wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej w rozpatrywanym zakresie temperatury, pozwala na określenie **odkształcenia cieplnego** ε_T wywołanego ogrzewaniem (bądź chłodzeniem) od temperatury referencyjnej T_0 (temperatury odniesienia, temperatury początkowej) do temperatury T_1 :

$$\varepsilon_T = \int_{T_0}^{T_1} \alpha(T) dT, \quad (3)$$

przy czym $\alpha(T)$ jest funkcją, opisującą zmienność liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej w rozpatrywanym zakresie temperatury.

Dla wielu materiałów inżynierskich – szczególnie materiałów ceramicznych i metalicznych – zmiany wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej w zakresie temperatury użytkowania, są zazwyczaj niewielkie (zob. rys. 16). Dlatego, w praktyce inżynierskiej, do obliczenia wartości odkształceń cieplnych ε_T najczęściej wykorzystywany jest **średni (liniowy) współczynnik rozszerzalności cieplnej** $\bar{\alpha}$:

$$\bar{\alpha}_{(T_0-T_1)} = \frac{1}{l_0} \frac{l_1 - l_0}{T_1 - T_0}. \quad (4)$$

Tak zdefiniowany współczynnik $\bar{\alpha}$ wyraża średnią wartość rozszerzalności cieplnej dla określonego zakresu temperatury: od temperatury referencyjnej T_0 do temperatury T_1 , przy której mierzone jest wydłużenie ($l_1 - l_0$). Uproszczenie to, nie powoduje zazwyczaj dużego błędu, szczególnie, gdy do analizowanego odkształcenia cieplnego ε_T dochodzi w zakresie temperatury pokrywającym się z zakresem, dla którego została wyznaczona wartość $\bar{\alpha}$.

1.3. Rozszerzalność cieplna ciał stałych

Do opisu swobodnego odkształcania ciała w trzech wymiarach, wywołanego niewielką zmianą temperatury ΔT , można wykorzystać równanie (3). Jeśli w analizowanym (niewielkim) zakresie temperatury zmienność rozszerzalności cieplnej jest pomijalna, to jak już wiemy, można przyjąć jej stałą wartość – wartość średnią, wyznaczoną dla całego, rozpatrywanego zakresu temperatury. Tym samym równanie (3) upraszcza się i zależność między odkształceniem cieplnym ε_T a zmianą temperatury ΔT wywołującą to odkształcenie, można zapisać w postaci równania:

$$\varepsilon^T = \alpha \Delta T. \quad (5)$$

Ponieważ odkształcenie ciała w trzech wymiarach opisywane jest tensorem drugiego rzędu², to rozszerzalność cieplna również musi być wyrażona tensorem drugiego rzędu [6]. Ponadto tensor taki – tensor rozszerzalności cieplnej – podobnie jak tensor odkształcenia, jest symetryczny.

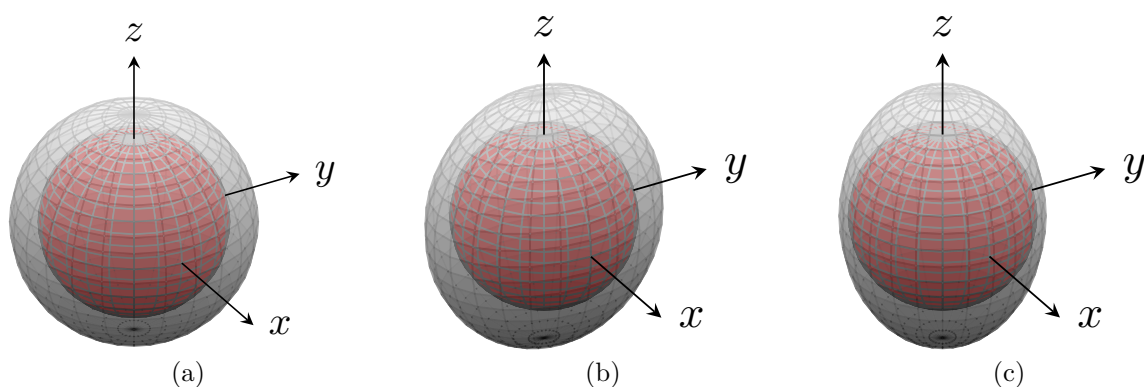
$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

W przypadku monokryształów, największą liczbę niezależnych składowych tensora rozszerzalności cieplnej (sześć składowych) mają kryształy z układu trójskośnego [6, 7]. Wraz ze wzrostem symetrii kryształu maleje liczba niezależnych składowych: dla układu jednoskośnego są cztery, dla rombowego trzy, dla tetragonalnego, trygonalnego i heksagonalnego dwie, a w układzie

² Zobacz: NOM, instrukcja do ćwiczenia 3, *Ultradźwiękowa metoda wyznaczania modułu Younga*.

regularnym wystarczy jedna składowa – czyli kryształy z tego układu są izotropowe względem rozszerzalności cieplnej. Składowe diagonalne tensora rozszerzalności cieplnej: α_{11} , α_{22} , α_{33} , opisujące rozszerzalności cieplną wzdłuż trzech wzajemnie prostopadłych osi, nazywane są **głównymi (osiowymi) współczynnikami rozszerzalności cieplnej** [5]. Często, zamiast podwójnych indeksów, główne współczynniki rozszerzalności cieplnej oznaczane są indeksami odpowiadającymi symbolom osi krystalograficznych: α_a , α_b i α_c .

Dla większości monokryształów wartości głównych współczynników rozszerzalności cieplnej są dodatnie. Oznacza to, że gdyby ogrzać monokrystaliczną próbkę o kulistym kształcie i średnicy d_0 , to w zależności od relacji między wartościami głównych współczynników rozszerzalności cieplnej ($\alpha_{11} : \alpha_{22} : \alpha_{33}$), próbka taka uległaby deformacji i uzyskałaby kształt elipsoidy. W takim przypadku, odkształcenia dla poszczególnych osi można by zapisać kolejno jako: $d_0\alpha_{11}\Delta T$, $d_0\alpha_{22}\Delta T$, $d_0\alpha_{33}\Delta T$. Jak można zauważyć (rys. 1), dla monokryształu o symetrii regularnej, w którym wartości głównych współczynników rozszerzalności cieplnej są sobie równe, ogrzewanie wywołuje jednorodne odkształcenia w kierunkach osi głównych i tym samym ogrzana próbka pozostaje kulą o średnicy $d_0(1 + \alpha_{11}\Delta T)$. Takie zachowanie jest typowe dla wszystkich materiałów izotropowych.



Rysunek 1. Schemat zmian wymiarów monokrystalicznej próbki poddanej ogrzewaniu. Kolorem czerwonym oznaczony jest pierwotny kształt próbki w temperaturze referencyjnej, a kolorem szarym kształt próbki po ogrzaniu dla: (a) monokryształu o strukturze regularnej ($\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$); (b) monokryształu o niskiej symetrii – z układu jednoskośnego lub rombowego ($\alpha_{11} \neq \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$); (c) monokryształu posiadającego jedną wyróżnioną oś i dwie prostopadłe do niej symetrycznie równoważne względem siebie – z układu tetragonalnego, trygonalnego lub heksagonalnego ($\alpha_{11} = \alpha_{22}$ oraz $\alpha_{11} < \alpha_{33}$)

Szczególne przypadki stanowią monokryształy anizotropowe, w których podczas ogrzewania w jednym z kierunków dochodzi do stosunkowo dużego wydłużenia, a w kierunkach prostopadłych do skurczu³, przy czym rozszerzalność objętościowa jest zwykle dodatnia. Taki kierunkowy skurcz można tłumaczyć efektem Poissona⁴. Przykładem materiałów, w których pojawia się ujemna rozszerzalność cieplna, są kryształy: kalcytu, berylu czy grafitu (zob. rys. 17).

Materiały polikrystaliczne, w których średni rozmiar ziaren jest dużo mniejszy niż wymiary próbki, a orientacja kryształitów przypadkowa (polikryształy nieposiadające tekstury), wykazują izotropię rozszerzalności cieplnej. Do ich opisu, wystarczy więc jeden, liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej. Jego wartość można wyznaczyć doświadczalnie albo obliczyć, znając wartości

³ Inny, analogiczny przypadek, to duża rozszerzalność w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, wywołująca skurcz w trzecim, prostopadłym do nich kierunku.

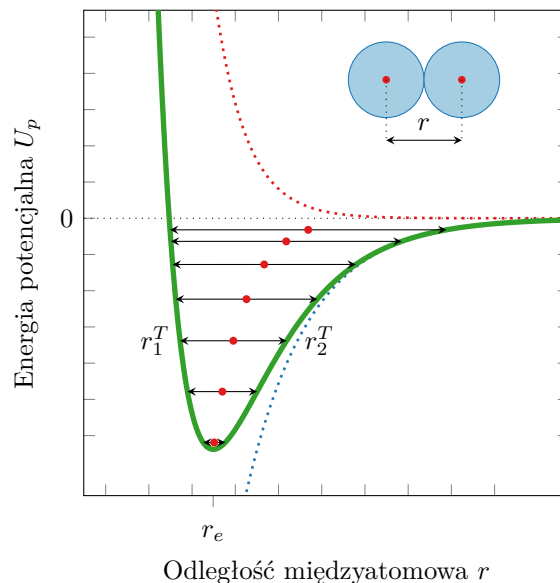
⁴ Jednoosiowe rozciąganie ciała sprężystego wywołuje jego przewężenie w płaszczyźnie prostopadłej i, jak pamiętamy, zjawisko to ilościowo opisuje się liczbą Poissona ν .

składowych tensora rozszerzalności cieplnej (wartości głównych współczynników rozszerzalności cieplnej) dla odpowiedniego monokryształu, na podstawie równania: $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})$.

W przypadku materiałów amorficznych, czyli materiałów niewykazujących uporządkowania dalekiego zasięgu, np. wielu materiałów polimerowych (tworzyw sztucznych) oraz szkieł, rozszerzalność cieplna jest również izotropowa. Dlatego często do ich charakterystyki wykorzystuje się oprócz liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej α , również objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej β .

1.4. Mechanizm rozszerzalności cieplnej ciał stałych

Do tej pory skupialiśmy się na makroskopowym ujęciu zjawiska rozszerzalności cieplnej. Aby jednak wyjaśnić źródło tego zjawiska, należy przyjrzeć się oddziaływaniom na poziomie atomowym. Jak pamiętamy [8, 9], oddziaływanie między dwoma, sąsiadującymi ze sobą atomami w kryształach, można wyrazić zależnością energii potencjalnej od odległości. Zależność ta jest wypadkową dwóch rodzajów oddziaływań międzyatomowych: oddziaływania przyciągającego dalekiego zasięgu, które można utożsamiać z wiązaniem chemicznym (elektrostatycznym przyciąganiem jonów, nakładaniem orbitali atomowych i uwspólnianiem elektronów, elektrostatycznym oddziaływaniem między dipolami) oraz oddziaływania odpychającego krótkiego zasięgu, wywołanego odpychaniem dodatnio naładowanych jąder atomowych, jak również odpychaniem elektronów z całkowicie zapełnionych powłok (powłok rdzenia atomowego). Złożenie tych dwóch składowych oddziaływań daje w efekcie niesymetryczną krzywą potencjału międzyatomowego (rys. 2).



Rysunek 2. Zależność energii potencjalnej oddziaływania międzyatomowego U_p od odległości międzyatomowej r . Odległość międzyatomowa w minimum funkcji $U_p(r)$ oznaczona jest jako r_e . Liniami przerywanymi zaznaczone są składowe potencjały: odpychająca (linią czerwoną) i przyciągająca (linią niebieską). Czerwone punkty pomiędzy ramionami krzywej potencjału (linia zielona) wskazują pozycje równowagowe atomów dla kolejnych wartości energii potencjalnej, a r_1^T i r_2^T to maksymalne wychylenia atomów w pewnej temperaturze T

W temperaturze 0 K, kiedy energia potencjalna oddziałujących ze sobą atomów jest minimalna, równowagowa odległość międzyatomowa przyjmuje najmniejszą wartość r_0 . Wraz ze wzrostem temperatury, drgania cieplne atomów stają się coraz większe, a amplituda tych drgań ograniczona jest krzywą potencjału. Oznacza to, że w danej temperaturze, drgający

atom może wychylać się z pozycji równowagowej w zakresie wyznaczonym współrzędnymi r dla danej wartości energii potencjalnej U_p (na rys. 2 graniczne pozycje wychylenia atomu z pozycji równowagowej w pewnej temperaturze T to r_1^T i r_2^T). Ponieważ krzywa potencjału nie jest symetryczna, to drgania atomów nie są harmoniczne. Podczas zbliżania się do siebie drgających atomów, energia potencjalna wzrasta gwałtowniej (lewe ramię funkcji $U_p(r)$), niż w przypadku, gdy atomy te oddalają się od siebie (prawe ramię funkcji $U_p(r)$). Dlatego przy określonej energii kinetycznej drgających atomów, odległość pokonywana względem r_0 podczas zbliżania jest mniejsza niż podczas oddalania. W efekcie, ze wzrostem energii układu, czyli w wyższej temperaturze, rośnie odległość równowagowa, która jest połową odległości między skrajnymi wychyleniami atomów (czerwone punkty na rys. 2), a zatem ciało rozszerza się.

Rozszerzalność cieplna, nie jest więc bezpośrednio wywołana wzrostem amplitudy drgań atomów w sieci krystalicznej, lecz anharmonicznością tych drgań. Gdyby krzywa energii potencjalnej oddziałujących atomów była symetryczna i tym samym drgania były harmoniczne, to wzrost temperatury nie wywoływałby wzrostu odległości równowagowej między atomami i zjawisko rozszerzalności cieplnej nie występowałoby.

Teoretyczne podstawy opisu zjawiska rozszerzalności cieplnej zostały sformułowane przez Grüneisena. Opierając się na quasi-harmonicznym przybliżeniu, wyprowadził on bezwymiarowy parametr γ (stałą Grüneisena), wyrażający zmianę częstości drgań atomów ν wywołaną zmianą objętości właściwej ciała V_m :

$$\gamma = - \frac{d \log \nu}{d \log V_m}. \quad (7)$$

Korzystając ze stałej Grüneisena można powiązać parametry termodynamiczne: ciepło właściwe C_V , ściśliwość izotermiczną χ_T oraz objętość właściwą $V_m = V/m = 1/\rho$ z objętościową rozszerzalnością cieplną β :

$$\gamma C_V = \frac{\beta \chi_T}{\rho}. \quad (8)$$

Aby uogólnić związek podany przez Grüneisena i uwzględnić w nim wpływ symetrii kryształu, która może sprawiać, że zmiany objętości właściwej wywołują niejednakowe zmiany różnych rodzajów drgań (modów), iloczyn γC_V zastępuje się sumą iloczynów odpowiednich składowych wyznaczonych dla kolejnych rodzajów drgań ($\sum_i \gamma_i C_i$).

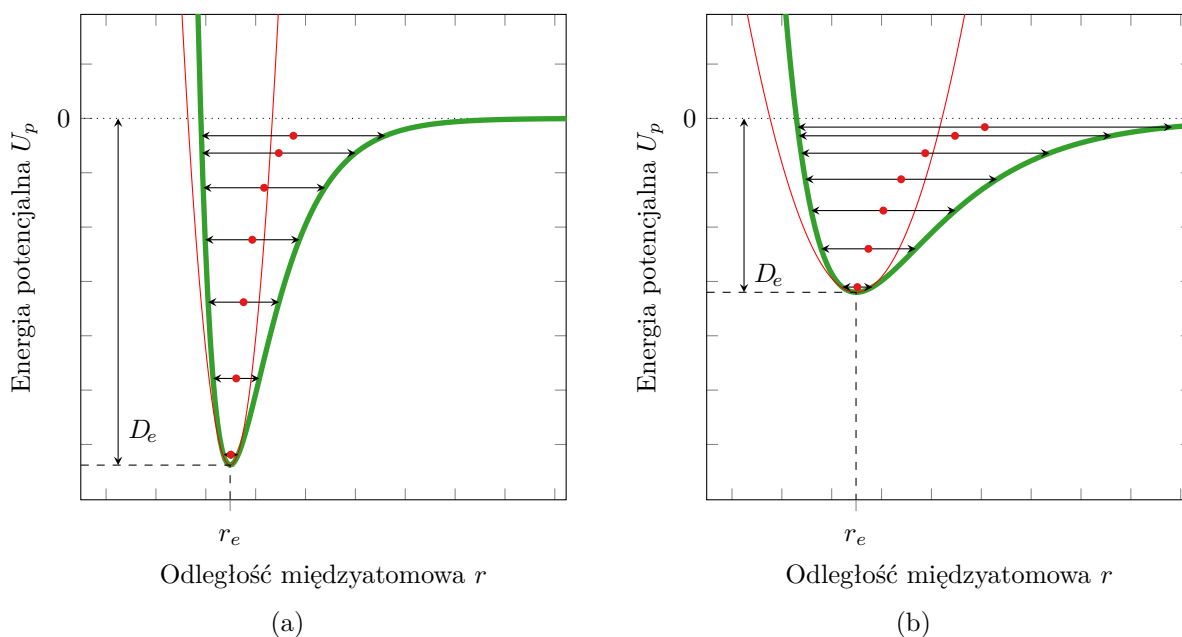
Ważnym wnioskiem płynącym z równania Grüneisena, jest to, że stosunek współczynnika rozszerzalności cieplnej do ciepła właściwego danego materiału, nie zależy od temperatury. Stwierdzenie to potwierdza silny i nieprzypadkowy związek między obydwoma parametrami. Zarówno rozszerzalność cieplna jak i pojemność cieplna mają wspólne źródło – wynikają bezpośrednio z oddziaływań międzyatomowych, a w szczególności z drgań atomów w sieci krystalicznej.

1.5. Związek rozszerzalności cieplnej z kształtem funkcji energii potencjalnej oddziaływania międzyatomowego

Ponieważ rozszerzalność cieplna, jak już wiemy, wynika z niesymetrycznego kształtu funkcji $U_p(r)$, to należy oczekiwać, że im większa będzie taka asymetria, tym większa będzie również rozszerzalność cieplna. Analiza zmienności funkcji $U_p(r)$ dla wielu ciał stałych wskazuje jednak, że przy niskich wartościach temperatury, odpowiadającym dolnej części tzw. studni potencjału, asymetria jest niewielka. Dlatego też, niektóre modele matematyczne⁵, stosowane do opisu oddziaływań międzyatomowych w niskiej temperaturze, opierają się na przybliżeniu harmonicznym. W odniesieniu do rozszerzalności cieplnej, oznacza to, że dla temperatury zbliżonej do 0 K

⁵ Można wymienić tutaj modele: Einsteina czy Debye'a, wykorzystywane do opisu pojemności cieplnej, ale też model Hooke'a, dotyczący sprężystości ciał stałych.

rozszerzalność cieplna będzie znikoma, a w praktyce niemierzalna. Jednak wraz ze wzrostem temperatury asymetria krzywej $U_p(r)$ powiększa się (rys. 3a) i drgania atomów stają się już wyraźnie anharmoniczne. Dlatego zazwyczaj rozszerzalność cieplna ciał stałych rośnie ze wzrostem temperatury. W niskiej temperaturze, niewiele wyższej niż 0 K, zmiany objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej β są proporcjonalne do T^3 (dokładnie tak, jak zmiany ciepła właściwego), jednak dla wyższych zakresów temperatury wzrost ten nie jest już tak szybki (rys. 16 oraz rys. 17).



Rysunek 3. Przykłady krzywych zależności energii potencjalnej oddziaływania międzyatomowego względem odległości międzyatomowej $U_p(r)$: (a) wąska krzywa z głęboką studnią potencjału; (b) szeroka krzywa z płytką studnią potencjału

Analizując kształt przykładowych krzywych $U_p(r)$ (rys. 3), można również zauważyć, że asymetria związana jest z głębokością studni potencjału D_e , czyli różnicą pomiędzy energią w minimum funkcji potencjału (wartością energii dla odległości równowagowej r_e) a energią w nieskończoności odległości między atomami, gdzie oddziaływanie zanika i wartość potencjału dąży do zera. Im głębsza jest więc studnia potencjału, tym zakres energii drgań zbliżonych do harmonicznym jest większy (rys. 3a) i tym samym należy oczekiwać mniejszej rozszerzalności cieplnej w porównaniu do przypadku, gdy studnia potencjału jest płytka i silnie rozciągnięta względem odległości międzyatomowej (rys. 3b).

Głębokość studni potencjału D_e jest parametrem bezpośrednio skorelowanym z energią wiązania. Jeśli więc zdefiniujemy energię wiązania chemicznego jako energię niezbędną do jego zerwania, czyli w istocie jako energię dysocjacji D_0 , to wtedy $D_e = D_0 + \varepsilon_0$, przy czym ε_0 oznacza tutaj energię stanu zerowego (wibracyjnego stanu podstawowego)⁶. Dlatego im mocniejsze wiązanie chemiczne występuje między atomami, tym studnia potencjału jest głębsza i w efekcie, rozszerzalność cieplna powinna być mniejsza. Można tutaj podać kilka przykładów potwierdzających tę regułę. Jak wiemy, bardzo silne wiązanie kowalencyjne występuje między atomami węgla w diamencie. Energia wiązania C-C to $D_0 = 7,4 \text{ eV/atom}$ i zgodnie z przewi-

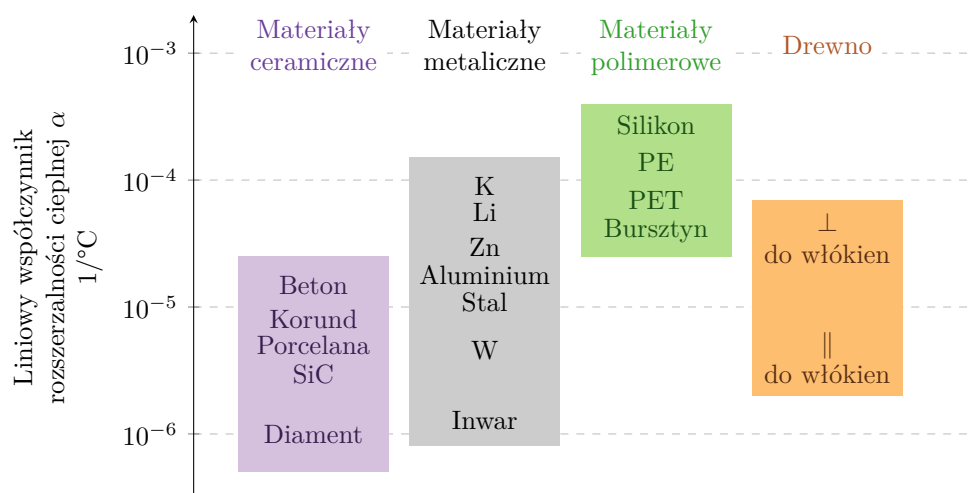
⁶ Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, nawet w temperaturze 0 K nie można ustalić dokładnej pozycji jądra z uwagi na jego falową naturę, zatem minimalna energia wibracyjnego stanu podstawowego (stanu zerowego) $\varepsilon_0 = 1/2 \hbar \omega$.

dywaniem, rozszerzalność cieplna diamentu jest niewielka $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ (por. tab. 1 oraz tab. 5). W przypadku metali jedno z najmocniejszych wiązań to wiązanie w kryształach wolframu $D_0 = 8,8 \text{ eV/atom}$ i w porównaniu do innych kryształów metalicznych, wykazuje on również niewielką rozszerzalność cieplną $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$. Z kolei w kryształach glinu energia wiązania metalicznego jest wyraźnie mniejsza $D_0 = 3,4 \text{ eV/atom}$, co przekłada się na dużą rozszerzalność cieplną $\alpha = 23 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$.

Rozpatrując rozszerzalność cieplną ciał stałych, należy jednak pamiętać, że odległość międzyatomowa (długość wiązania), a co za tym idzie, energia wiązania, zależy nie tylko od rodzaju atomów oddziałujących ze sobą, jak ma to miejsce w przypadku izolowanych cząsteczek, ale również od sposobu rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej. Dlatego kryształy, w których atomy połączone są wiązaniami o zbliżonej energii, mające jednak różny typ sieci krystalicznej i typ wiązania chemicznego, mogą często znacząco różnić się rozszerzalnością cieplną.

1.6. Rozszerzalność cieplna materiałów inżynierskich

Porządkując dotychczasowe rozważania na temat źródeł rozszerzalności cieplnej, można wskazać typowe zakresy wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla głównych grup materiałów inżynierskich (rys. 4) [10, 11].



Rysunek 4. Typowe zakresy wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla różnych grup materiałów (wartości współczynnika α w skali logarytmicznej)

Materiały ceramiczne, w których dominuje wiązanie kowalencyjne, wykazują zwykle najmniejszą rozszerzalność cieplną. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α przyjmuje dla nich wartości z zakresu od $0,5 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ do $5 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$. Wraz ze wzrostem udziału wiązania jonowego w tej grupie materiałów, rośnie również rozszerzalność cieplna i współczynnik α przyjmuje najczęściej wartości od $5 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ do $15 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$.

W przypadku materiałów metalicznych, z uwagi na podobieństwo do materiałów jonowych, zarówno w budowie sieci krystalicznej jak i rodzaju oddziaływań międzyatomowych, rozszerzalność cieplna jest zbliżona do ceramiki jonowej. Typowe wartości współczynnika α mieszczą się jednak w nieco szerszym zakresie od $5 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ do $25 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$.

Największą rozszerzalność cieplną wśród materiałów inżynierskich wykazują materiały polimerowe. Szczególnie duże wartości współczynnika α posiadają materiały zawierające polimery o budowie liniowej (których łańcuchy polimerowe nie są rozgałęzione). W materiałach tych

o właściwościach mechanicznych, cieplnych i reologicznych, decydują oddziaływania międzycząsteczkowe van der Waalsa i wiązania wodorowe, których energia jest znacznie mniejsza od wiązań pierwszorzędowych. Dlatego typowe wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla materiałów polimerowych są największe i mieszczą się w zakresie od $50 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ do $400 \cdot 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$.

Należy jednak pamiętać, że podane, typowe wartości liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla materiałów inżynierskich nie są ścisłe. W każdej z wymienionych grup można znaleźć przykłady materiałów, dla których wartości współczynnika α wykraczają poza wymienione zakresy. Przykładem mogą tu być stopy specjalne metali, mające rozszerzalność cieplną zbliżoną do szkła, czy tworzywa sztuczne, w których duży udział dodatków i wypełniaczy może znacząco obniżyć wartość współczynnika α .

1.7. Związek rozszerzalności cieplnej z temperaturą topnienia

Temperatura topnienia jest łatwo mierzalnym parametrem makroskopowym, dobrze skorelowanym z rozszerzalnością cieplną. Korelacja ta nie jest przypadkowa, ponieważ obie własności mają to samo źródło – są związane z energią oddziaływania międzyatomowego, a w szczególności z amplitudą drgań atomów w sieci krystalicznej. Na podstawie kryterium topnienia Lindemanna, dla liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej i temperatury topnienia, można zapisać związek [12]:

$$\alpha T_m = C, \quad (9)$$

w którym C jest stałą Lindemanna, zależną od typu struktury krystalicznej i wyrażającą ułamek odległości międzyatomowej, przy którym amplituda drgań atomów wywołuje topnienie⁷.

Podobny związek między rozszerzalnością cieplną a temperaturą topnienia można również uzyskać opierając się na wcześniej wspomnianym równaniu Grüneisena (8). Związek ten, nazywany regułą Grüneisena, można wyrazić stwierdzeniem, że współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału jest odwrotnie proporcjonalny do jego bezwzględnej temperatury topnienia $\alpha \propto 1/T_m$.

Na rys. 5 i rys. 6 przedstawione są w formie wykresów zależność liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej α od temperatury topnienia T_m dla kryształów o strukturze zwartej: regularnej ściennie i przestrzennie centrowanej oraz heksagonalnej.

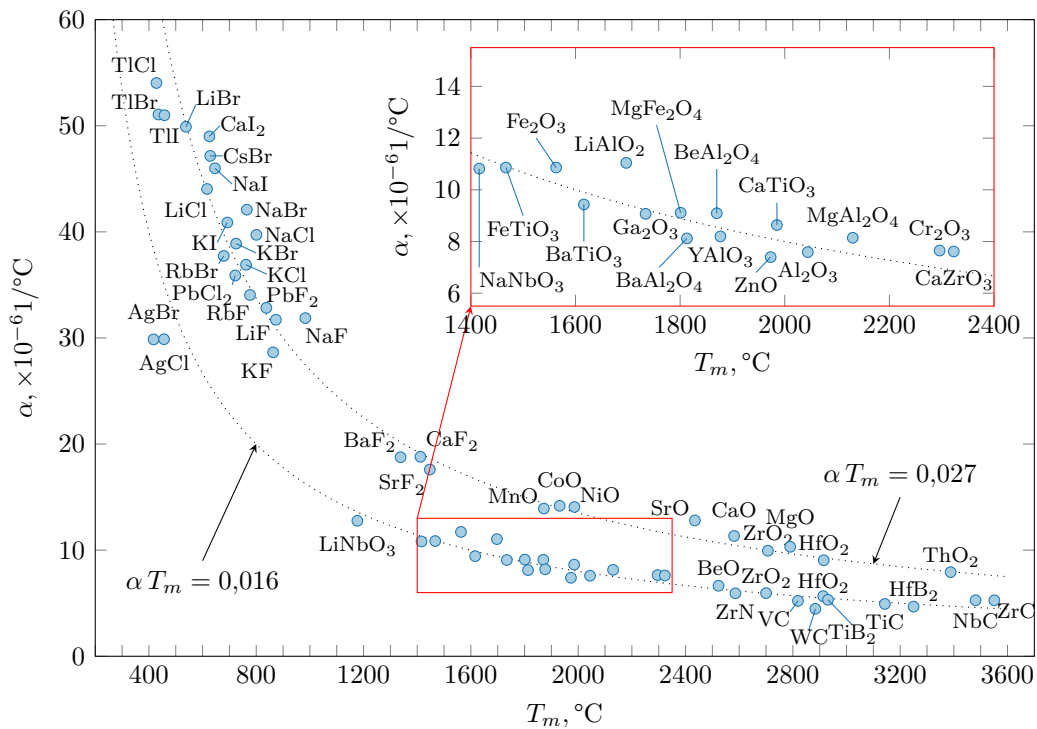
W przypadku materiałów ceramicznych, głównie halogenków i tlenków metali o dużym udziale wiązania jonowego i regularnej sieci krystalicznej typu halitu albo fluorytu, iloczyn $\alpha T_m \approx 0,027$. Natomiast dla węglików, azotków, borków, ale również tlenków złożonych, o sieci krystalicznej regularnej i heksagonalnej typu korundu, wurcytu, perowskitu, $\alpha T_m \approx 0,016$. Taka wartość iloczynu αT_m jest również typowa dla wielu kryształów metali o strukturze zwartej i sieci regularnej albo heksagonalnej (rys. 6).

Na wykresach (rys. 5 oraz rys. 6) naniesione są krzywe odpowiadające wymienionym wartościom iloczynu αT_m . Można zauważyć bardzo dobrą zgodność między wartościami α i T_m wyznaczonymi doświadczalnie dla kolejnych substancji. W praktyce pozwala to na szybkie porównanie, a nawet szacowanie, wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej na podstawie znanej temperatury topnienia substancji.

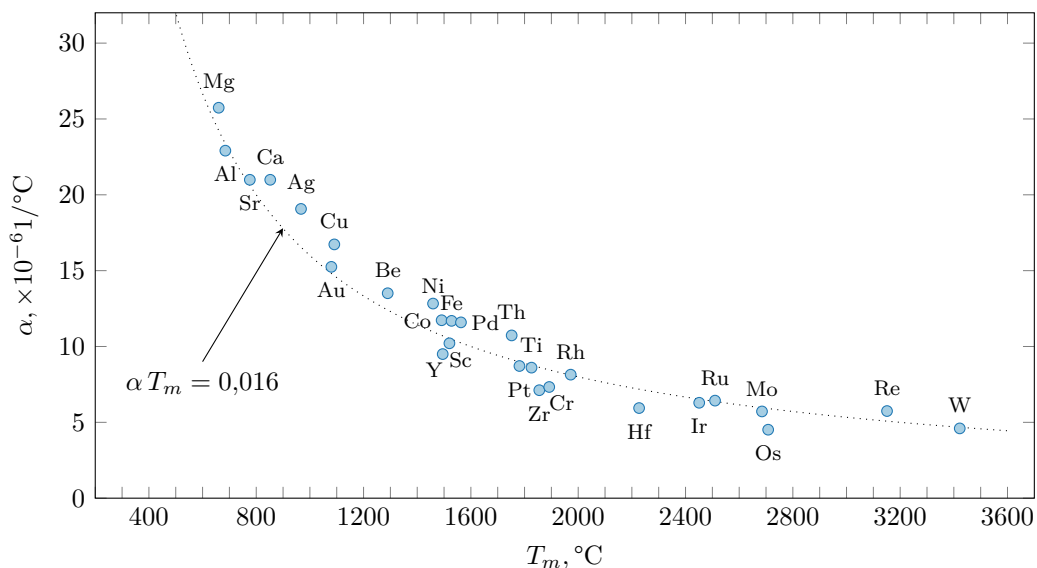
1.8. Wpływ zmian strukturalnych na rozszerzalność cieplną

Jak już wiemy, rozszerzalność cieplna ciał stałych zazwyczaj rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Zmiany, które dotychczas omawialiśmy, były niewielkie, co upoważniało do wprowadzenia

⁷ Kryterium topnienia Lindemanna można zapisać równaniem $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = C r$, w którym $\langle u^2 \rangle$ oznacza kwadrat średniej amplitudy drgań atomów, a r jest odległością międzyatomową.



Rysunek 5. Zależność liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej α od temperatury topnienia T_m dla jonowych i kowalencyjno-jonowych materiałów ceramicznych: tlenków i halogenków metali, węglików, azotków oraz borków (na podst. [13])

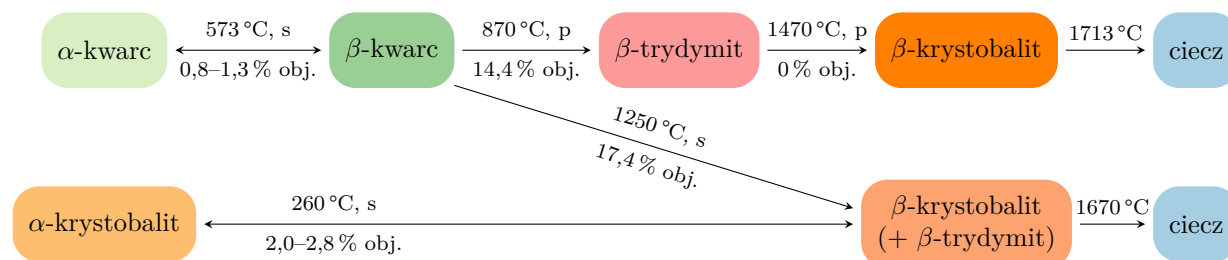


Rysunek 6. Zależność liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej α od temperatury topnienia T_m dla pierwiastków metalicznych o zwartej strukturze krystalicznej (na podst. [13])

średniego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla rozpatrywanego zakresu temperatury. Z definicji rozszerzalności cieplnej, wprowadzonej na początku instrukcji równaniem (1), oraz ze związku między rozszerzalnością cieplną a ciepłem właściwym, który wyraża równanie Grüneisena (7), wynika jednak, że rozszerzalność cieplna jest pochodną drugiego rzędu z potencjałów

termodynamicznych⁸. Oznacza to, że podczas przemian fazowych, zarówno pierwszego jak i drugiego rodzaju, należy spodziewać się skokowych (nieciągłych) zmian rozszerzalności cieplnej.

W przypadku materiałów ceramicznych warto rozważyć przemiany zachodzące w trakcie ogrzewania lub chłodzenia tlenku krzemu. W zależności od temperatury i ciśnienia, SiO_2 może występować w postaci wielu odmian polimorficznych. Przemiany zachodzące przy ciśnieniu atmosferycznym zilustrowane zostały schematycznie na rys. 7.



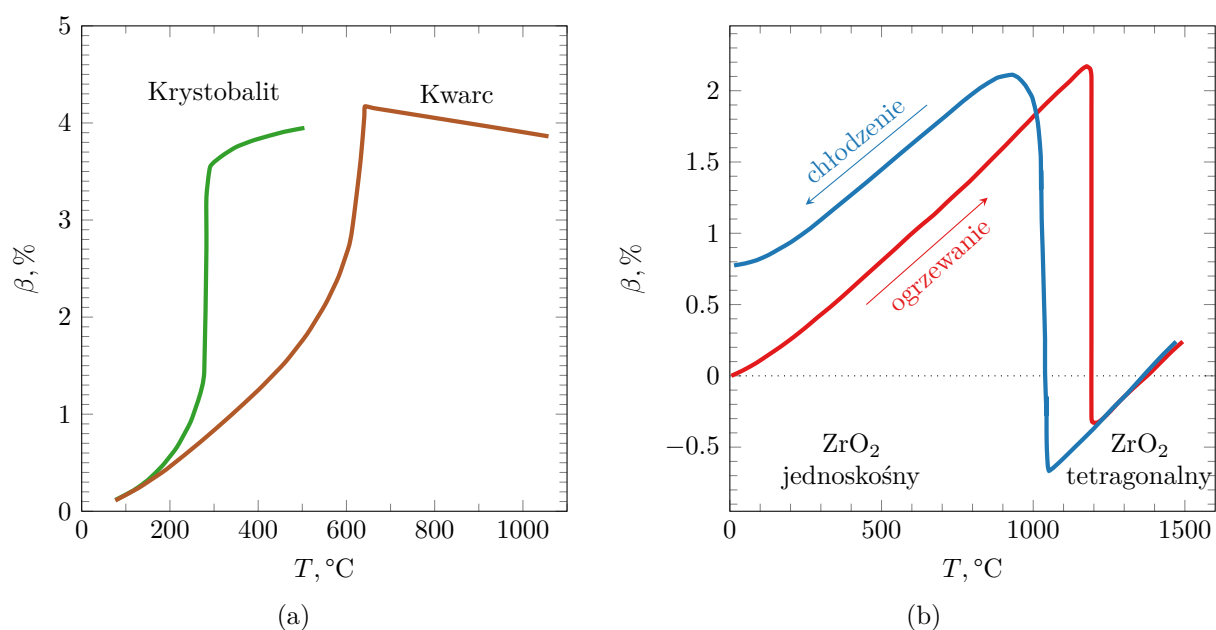
Rysunek 7. Schemat przemian polimorficznych SiO_2 wywoływanych zmianami temperatury przy ciśnieniu atmosferycznym. Nad strzałkami podane są wartości temperatury przemian oraz ich rodzaj: *s* – szybka, *p* – powolna; pod strzałkami wartości względnych zmian objętości $\frac{\Delta V}{V} \cdot 100\%$

Najbardziej rozpowszechniony, trwały w temperaturze pokojowej, jest kwarc α o strukturze trygonalnej (odmiana niskotemperaturowa), który w temperaturze 573°C przekształca się w odmianę wysokotemperaturową, kwarc β o strukturze heksagonalnej (**Uwaga!** Fazy α i β , odpowiednio nisko- i wysokotemperaturowa [7, 8], są w literaturze niekiedy oznaczane odwrotnie). Przemiana ta jest szybka i odwracalna, a wzrost objętości wywołany tą przemianą jest niewielki (0,8–1,3% obj.). Wynika to z faktu, że w przemianie tej dochodzi jedynie do wzrostu wartości kątów między wiązaniami Si–O–Si. Znacząca przebudowa struktury krystalicznej zachodzi w temperaturze 870°C , kiedy kwarc β zamienia się w trydymit β o strukturze rombowej. Przemiana ta wymaga zerwania wiązań Si–O i wywołuje znaczący wzrost objętości. Poniżej temperatury 1200°C prędkość tej przemiany jest jednak bardzo mała. Dlatego w praktyce, w obecności zanieczyszczeń w temperaturze 1250°C , kwarc β , zamiast do trydymitu, przekształca się w kryształit β o strukturze regularnej, podobnej do diamentu. Przemiana ta zachodzi szybko i wywołuje znaczący wzrost objętości (17,4% obj.). Chłodzenie tak otrzymanego kryształitu β prowadzi do przejścia w temperaturze 260°C w fazę niskotemperaturową, kryształit α .

Analizując przemiany polimorficzne zachodzące w SiO_2 można zauważyć (rys. 7), że fazy wysokotemperaturowe mają luźniejszą strukturę krystaliczną (większą objętość właściwą, mniejszą gęstość). Oznacza to, że podczas ogrzewania, w temperaturze przemiany, dochodzi do gwałtownego wzrostu objętości kryształu. Oczywiście zmiana ta wpływa również na współczynnik rozszerzalności cieplnej, którego wartość w temperaturze przemiany zwiększa się skokowo (rys. 8a).

Większa objętość właściwa faz wysokotemperaturowych nie jest jednak regułą. Przykładem materiału, w którym faza wysokotemperaturowa ma strukturę o większym wypełnieniu przestrzeni jest ZrO_2 . Czysty tlenek cyrkonu w temperaturze pokojowej występuje w postaci kryształów o strukturze jednoskośnej. Ogrzewając monokryształ ZrO_2 , w temperaturze $\sim 1180^\circ\text{C}$ dochodzi do przemiany i tworzy się faza tetragonalna, czemu towarzyszy kilkuprocentowe zmniejszenie objętości. Przemiana ta jest odwracalna, ale chłodząc kryształ o strukturze tetragonalnej, przemiana w fazę jednoskośną zachodzi dopiero w temperaturze $\sim 1048^\circ\text{C}$ (histereza rozszerzalności cieplnej, rys. 8b).

⁸ Rozszerzalność cieplna jest pochodną drugiego rzędu ponieważ: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$.



Rysunek 8. Zmiany objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej β wywołane przemianami polimorficznymi: (a) zależność dla krystobalitu i kwarcu; (b) zależność dla ZrO_2 , krzywa czerwona odpowiada zmianom β podczas ogrzewania, a krzywa niebieska, podczas chłodzenia (na podst. [13, 14])

Gwałtowna zmiana objętości materiału podczas ogrzewania czy chłodzenia, wywołana przemianami polimorficznymi, może prowadzić do powstawania naprężeń cieplnych⁹. W przypadku materiałów kruchych, w których naprężenia te nie mogą być zrelaksowane poprzez odkształcenie plastyczne, może to prowadzić do powstawania mikrospeknięć, a nawet do całkowitego zniszczenia materiału. Jednak umiejętne dobór faz i inżynieria mikrostruktury, mogą prowadzić do umocnienia materiału i tym samym poprawy jego właściwości mechanicznych [5].

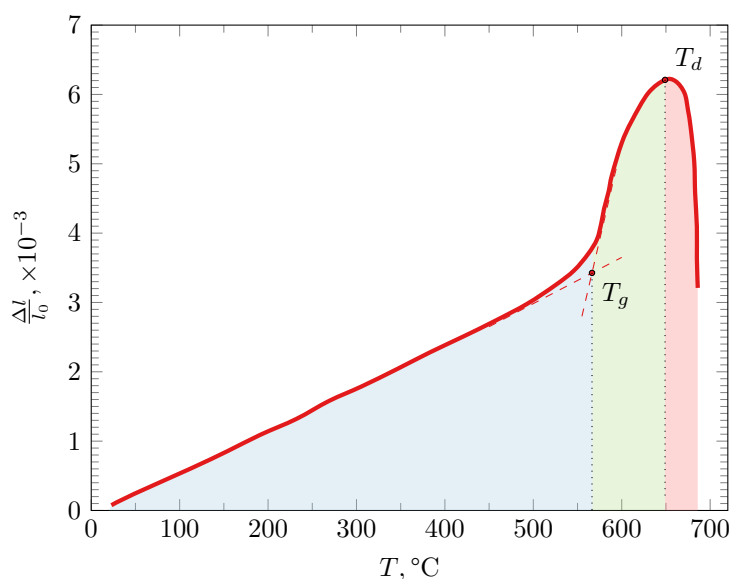
Przemiany strukturalne wywołane ogrzewaniem lub chłodzeniem nie muszą jednak powodować nieciągłych zmian współczynnika rozszerzalności cieplnej. W przypadku szkieł i materiałów amorficznych, typowa krzywa dylatometryczna, obrazująca wydłużenie względne ogrzewanej próbki (rys. 9), nie wykazuje aż tak dużych zmian, jak zmiany wywoływane omawianymi przemianami dla SiO_2 czy ZrO_2 . Na przykładowej krzywej dla szkła sodowo-wapniowego (rys. 9) można natomiast wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy temperatury. Pierwszy, to początkowy zakres ogrzewania, w którym nie dochodzi jeszcze do przemiany i w którym próbka rozszerza się odwracalnie¹⁰. Przy dalszym ogrzewaniu, pod koniec pierwszego zakresu, próbka zaczyna gwałtownie rozszerzać się, co związane jest z początkiem przemiany strukturalnej – przejściem ze stanu szklistego do przechłodzonej cieczy. Ten etap transformacji nie ma wyraźnie określonej, łatwej do identyfikacji na podstawie krzywej ogrzewania, wartości temperatury. Dla rozpatrywanej krzywej (rys. 9) jest to raczej zakres temperatury, między 500 a 600 °C. Powszechnie przyjmuje się jednak, że umowna wartość temperatury początku przemiany T_g , wyznaczana jest metodą analityczną, jako punkt przecięcia stycznych do krzywej ogrzewania (tzw. punkt onset, rys. 9). Dalsze ogrzewanie powyżej T_g prowadzi do coraz większego wydłużenia próbki, związanego ze wzrostem udziału fazy ciekłej, aż do maksimum, oznaczonego jako T_d (rys. 9). Temperatura T_d , to temperatura mięknięcia dylatometrycznego, powyżej której dochodzi do

⁹ Zobacz: NOM, instrukcja do ćwiczenia 6, *Wyznaczanie odporności materiałów na wstrząs cieplny*.

¹⁰ Jest to odpowiednik zakresu odkształceń sprężystych występujących przy obciążeniach mechanicznych.

spadku wydłużenia spowodowanego płynięciem lepkościowym próbki wywołanym naprężeniami pochodzącymi od układu pomiarowego (więcej na ten temat w kolejnym punkcie instrukcji).

Warto tutaj podkreślić, że zakres temperatury, w której dochodzi do transformacji szkła nie jest zakresem bezwzględnym. Graniczne wartości temperatury: T_g i T_d , zależą nie tylko od składu szkła, ale także od szybkości ogrzewania i jego „historii cieplnej”. Ogrzewanie szkła powyżej temperatury T_g , prowadzi bowiem do nieodwracalnej zmiany jego struktury, której zakres uzależniony jest od temperatury i czasu trwania procesu.



Rysunek 9. Zależność wydłużenia względnego od temperatury dla szkła sodowo-wapniowego (krzywa dylatometryczna). Zakres przemiany oznaczony polem koloru jasnozielonego, a zakres płynięcia lepkościowego, polem koloru czerwonego

1.9. Dylatometria

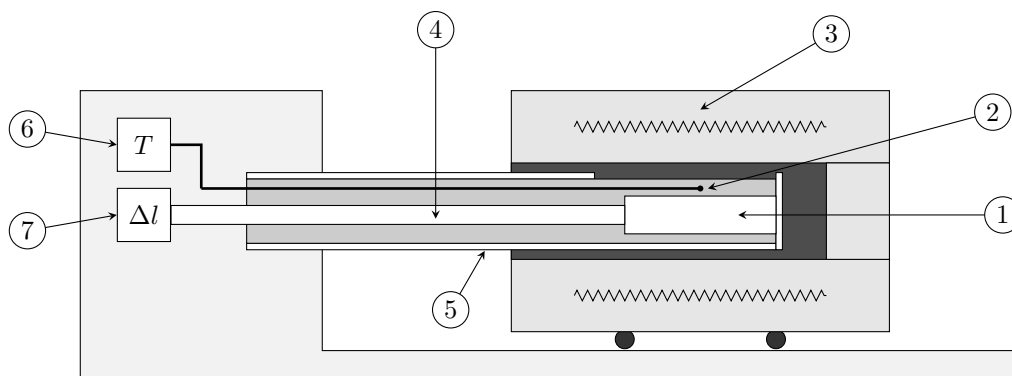
Dziedzina zajmująca się pomiarami zmian wymiarów ciał wywołanych zmianami temperatury to **dylatometria**. Sama idea pomiarów dylatometrycznych jest bardzo prosta. Próbkę o znanych wymiarach, wyznaczonych w temperaturze referencyjnej T_0 , należy ogrzać (bądź schłodzić) do żądanej temperatury T_1 i ponownie zmierzyć jej wymiary w tej temperaturze.

Dylatometry, czyli urządzenia służące do takich pomiarów, mogą mieć różne konstrukcje. Najczęściej jednak przeprowadzane są pomiary wydłużenia w jednym kierunku i w zależności od orientacji próbki można wyróżnić dylatometry poziome (horyzontalne) lub pionowe. Także pomiar długości próbki może być przeprowadzany w różny sposób i stąd kolejny podział na dylatometry: stykowe, bezstykowe, pojedyncze lub różnicowe, z czujnikami mechanicznymi, elektrycznymi lub optycznymi [15].

Sygnały płynące z głównych czujników, czyli: wydłużenie próbki Δl i temperatura T , są zapisywane w sposób ciągły albo dyskretny, w kolejnych interwałach czasu t . Opierając się na tych trzech parametrach, oprócz liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej, można również badać kinetykę reakcji w fazie stałej, w których dochodzi do zmian objętości (spiekanie, reakcje ciało stałe-gaz), oraz procesów fizycznych i technologicznych, takich jak suszenie czy wypalanie.

Najbardziej rozpowszechnione są dylatometry horyzontalne, stykowe z czujnikami elektrycznymi. Schemat budowy takiego dylatomietru przedstawiony jest na rys 10. W tego typu

urządzeniach, próbka zamocowana jest poziomo w łożu. Kształt łoża ogranicza możliwość jej rozszerzania w jednym z kierunków. W kierunku przeciwnym, do powierzchni czołowej próbki przylega popychacz, który przesuwał się swobodnie wraz z rozszerzającą się próbką, przynosi całkowite jej wydłużenie do czujnika położenia umieszczonego w zewnętrznej obudowie. Piec rurowy zapewnia równomierne ogrzewanie próbki umieszczonej w łożu. Temperatura rejestrowana jest dzięki termoparze, której spoina pomiarowa umieszczona jest przy powierzchni próbki.



Rysunek 10. Schemat budowy dylatometru horyzontalnego: 1 – próbka, 2 – spoina termopary, 3 – piec rurowy, 4 – popychacz, 5 – łoże próbki, 6 – układ pomiaru temperatury, 7 – układ pomiaru wydłużenia

Stosując łoże i popychacz wykonane z materiału o bardzo małej rozszerzalności cieplnej względem rozszerzalności badanego materiału (zwykle szkło kwarcowe), można uzyskać zadowalającą dokładność pomiarów. Należy jednak pamiętać, że sygnał rejestrowany w czujniku przemieszczenia jest zawsze sumą efektów wynikających z wydłużenia próbki, łoża i popychacza. Dlatego w przypadku materiałów o niewielkiej rozszerzalności cieplnej (np. materiałów ceramicznych) należy uwzględnić te efekty podczas opracowania surowych danych pomiarowych.

W najprostszym podejściu można przyjąć, że rejestrowane wydłużenie Δl_r jest prostą sumą wydłużenia próbki Δl i popychacza Δl_p , czyli: $\Delta l_r = \Delta l + \Delta l_p$. Uwzględniając takie założenie można napisać, że $\alpha = \alpha_r - \alpha_p$. W ten sposób, znając wartość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej w rozpatrywanym zakresie temperatury, dla materiału z którego wykonany jest popychacz α_p , można obliczyć rzeczywistą wartość α badanego materiału. Podejście takie nie uwzględnia jednak wielu dodatkowych efektów związanych chociażby z nierównomiernością ogrzewania oraz deformacją cieplną układu pomiarowego.

Efekty tego typu są trudne do analitycznego ujęcia, dlatego powszechnie stosowana jest metoda korekcji surowych danych w oparciu o pomiar kalibracyjny. Pomiar taki przeprowadza się dla próbki wzorcowej, dla której znana jest dokładnie wyznaczona zależności liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej względem temperatury $\alpha_{std}(T)$. Ponadto parametry pomiaru kalibracyjnego muszą być zgodne z parametrami, dla których przeprowadzany będzie właściwy pomiar próbki. W szczególności zgodność ta musi dotyczyć: temperatury początku pomiaru (temperatury referencyjnej), zakresu temperatury pomiaru i szybkości ogrzewania. Znając zmienność wydłużenia wyznaczonego w pomiarze kalibracyjnym $\Delta l_{kal}(T)$, można następnie wyznaczyć funkcję korekcyjną $\Delta l_{kor}(T) = \Delta l_{kal}(T) - \Delta l_{std}(T)$. Różnica ta jest więc funkcją poprawek, które należy uwzględnić przy korekcji surowych danych zebranych we właściwym pomiarze $\Delta l_r(T)$, aby uzyskać niezakłócone czynnikami aparaturowymi informacje o rzeczywistym wydłużeniu próbki $\Delta l(T)$, co ostatecznie można zapisać równaniem: $\Delta l(T) = \Delta l_r(T) - \Delta l_{kor}(T)$.

2. Część praktyczna

2.1. Przyrządy i materiały do badań

Podczas ćwiczenia zostanie wykorzystany następujący sprzęt i materiały:

- dylatometr horyzontalny Netzsch DIL 402 PC,
- śruba mikrometryczna o dokładności 0,01 mm,
- suwmiarka noniuszowa o dokładności 0,02 mm,
- pęseta,
- próbki materiałów polikrystalicznych: Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC.

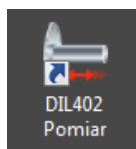
2.2. Opis wykonania ćwiczenia

2.2.1. Pomiar początkowej długości próbki badanego materiału

Dla próbki, wybranego do pomiaru materiału, należy zmierzyć długości (l_0), z użyciem suwmiarki lub śruby mikrometrycznej. Pomiar należy wykonać kilkakrotnie na tej samej próbce, a następnie obliczyć wartość średnią długości próbki. Wynika to z błędów pomiarowych długości próbki, które mogą być spowodowane: nieidealną płaskorównoległością powierzchni pomiarowych badanej próbki, dokładnością śruby mikrometrycznej lub suwmiarki oraz siłą docisku.

2.2.2. Uruchomienie programu sterującego dylatometrem

Uruchomienie programu sterującego dylatometrem następuje po wcześniejszym załączeniu aparatury pomiarowej przez prowadzącego ćwiczenie. Ikona programu obsługującego dylatometr znajduje się na pulpicie komputera (rys. 11).



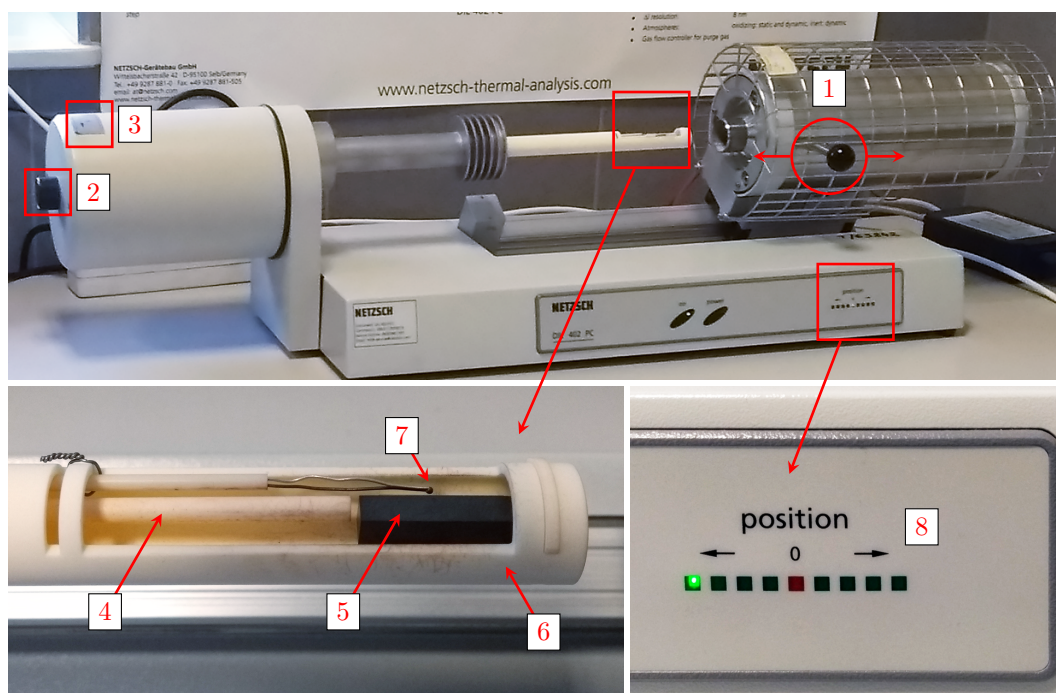
Rysunek 11. Ikona programu sterującego dylatometrem

2.2.3. Umieszczenie próbki w urządzeniu pomiarowym

Aby umieścić próbkę w dylatometrze (rys. 12) należy w pierwszej kolejności przy pomocy uchwyty (1) odsunąć piec w prawo. Następnie wykorzystując pokrętkę (2) przesunąć popychacz (4) w lewo, zgodnie z narysowanym oznaczeniem na tabliczce (3). Przy pomocy pęsety próbkę (5) umieszcza się na podkładkach w łożu (6) z polikrystalicznego tlenku glinu tak, aby opierała się ona o prawą ścianę łoża. W kolejnym kroku przy pomocy pokrętki (2) należy dosunąć popychacz (4) do mierzonej próbki do momentu zapalenia się czerwonej diody (8). Termopara (7) powinna znajdować się blisko powierzchni bocznej badanego materiału. Po nasunięciu pieca (1) do końca w lewo na łożo (6) można przejść do uruchomienia programu pomiarowego.

2.2.4. Uruchomienie programu pomiarowego

W celu uruchomienia programu pomiarowego należy na otwartym programie korekcyjnym w zakładce *Fast definition* (rys. 13) zaznaczyć opcję *Correction + sample* (1), wpisać



Rysunek 12. Sposób montażu próbki w dylatometrze

nazwę materiału (2), wpisać zmierzoną długość¹¹ próbki (3) oraz określić nazwę pliku, gdzie będą zbierane rejestrowane punkty pomiarowe (4). Następnie przyciskiem Forward pomijamy pozostałe zakładki, nie zmieniając nic, do momentu pojawienia się okna startowego, gdzie przyciskiem Start (6) uruchamiamy pomiar.

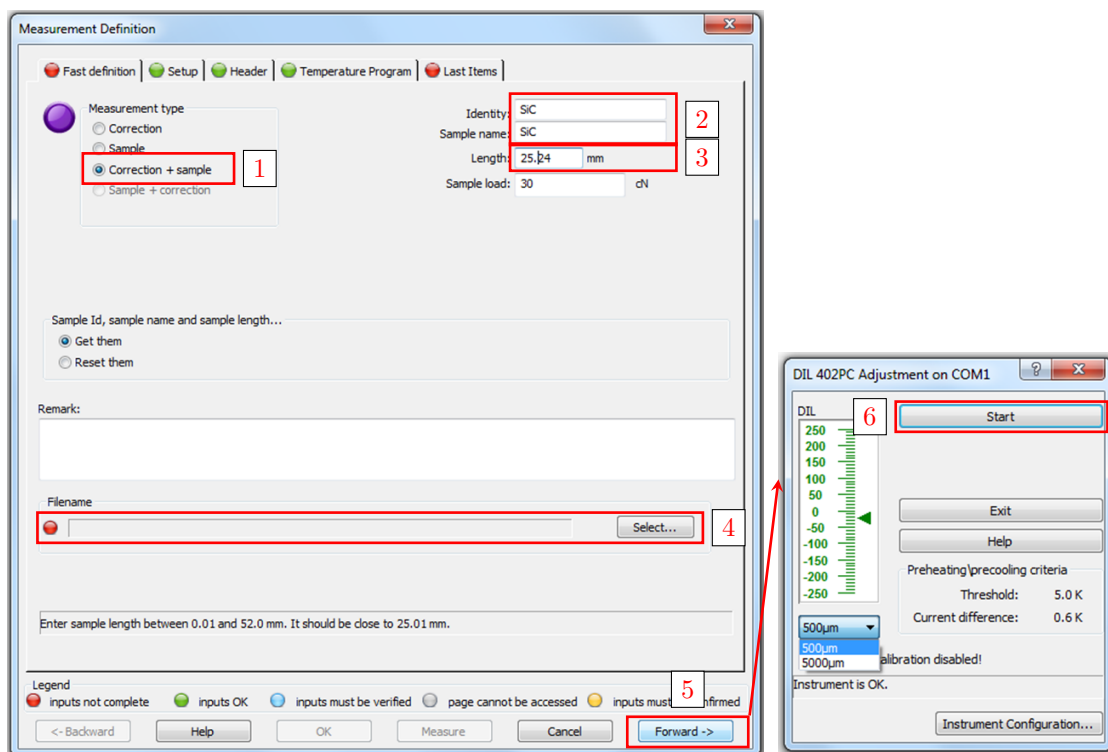
W trakcie pomiaru, w głównym oknie programu sterującego dylatometrem, na bazie zbieranych punktów pomiarowych, będzie rysowany wykres zależności względnego wydłużenia próbki w funkcji przyrostu temperatury.

Pomiar kończy się komunikatem End of Measurement.

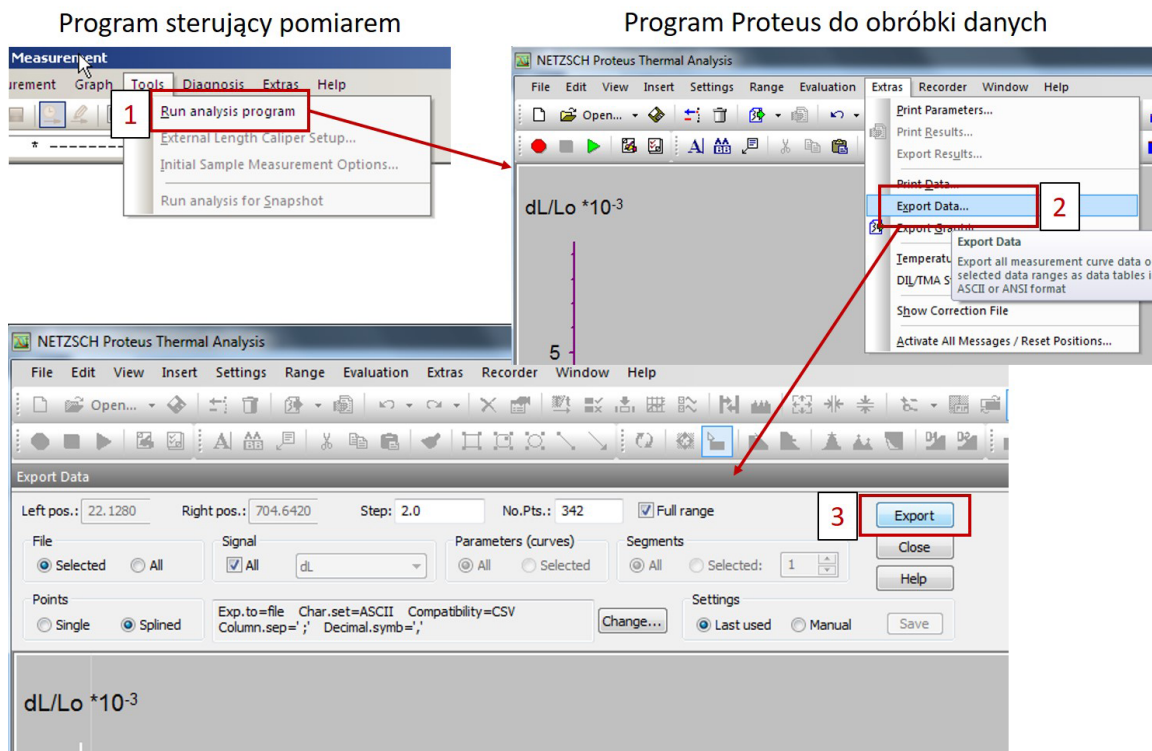
2.2.5. Eksport punktów pomiarowych do pliku CSV

Uzyskane wyniki z pomiaru dylatometrycznego należy wyeksportować w postaci pliku CSV, który automatycznie będzie otwierał się w programie kalkulacyjnym Excel. W tym celu zgodnie z rysunkiem 14 należy w programie DIL 402 Pomiar sterującym pomiarem rozwinąć makro Tools, a następnie wybrać opcję Run analysis program (1). W ten sposób zarejestrowane dane pomiarowe zostają automatycznie otwarte w programie Proteus. Kolejny krok to rozwinięcie makra Extras i wybór opcji Export data (2). Po otwarciu okna eksportu danych należy nacisnąć przycisk Export (3), który pozwoli na zapisanie danych w formacie CSV.

¹¹ **Uwaga:** Wartość długości próbki należy wpisać z dokładnością do setnych części milimetra. W programie sterującym dylatometrem, separatorem dziesiętnym jest kropka.



Rysunek 13. Procedura uruchomienia programu pomiarowego



Rysunek 14. Eksport zarejestrowanych punktów pomiarowych

2.3. Opracowanie wyników

W wyniku eksportu do pliku CSV zarejestrowane dane pomiaru dylatometrycznego otworzą się w arkuszu kalkulacyjnym w postaci przedstawionej na rysunku 15.

##	Temp./	Time/min	dL/Lo
24	22,128	0,00E+00	1,31E-05
26	24,128	2,17781	5,04E-05
27	26,128	2,94182	6,09E-05
28	28,128	3,5382	7,13E-05
29	30,128	4,0664	8,23E-05
30	32,128	4,55067	9,34E-05
31	34,128	4,96149	1,05E-04
32	36,128	5,34536	1,17E-04
33	38,128	5,71378	1,30E-04
34	40,128	6,06279	1,42E-04
35	42,128	6,39795	1,55E-04
36	44,128	6,72152	1,69E-04
37	46,128	7,03276	1,82E-04
38	48,128	7,33517	1,95E-04
39	50,128	7,63543	2,09E-04

Rysunek 15. Identyfikacja danych zapisanych w pliku CSV

Opracowanie wyników zarejestrowanych przez urządzenie, będzie odbywało się w arkuszu kalkulacyjnym. Po otwarciu pliku z punktami pomiarowymi należy:

- sporządzić wykres wydłużenia względnej próbki w zależności od temperatury.
- obliczyć o ile mikrometrów wydłużyła się badana próbka w całym zakresie temperatury pomiaru lub w zakresie określonym przez prowadzącego;
- wykreślić zależność liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury, przyjmując krok temperaturowy równy $1\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- obliczyć wartość średniego liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla całego zakresu temperatury lub zakresu podanego przez prowadzącego;
- obliczyć wartość średniego objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej.

2.4. Sprawozdanie

Sprawozdanie wykonywane jest w zeszycie do ćwiczeń laboratoryjnych i powinno zawierać:

- temat ćwiczenia, datę wykonania;
- cel ćwiczenia;
- dane aparatury pomiarowej (model, materiał części pomiarowej urządzenia), warunki pomiaru (temperatura, atmosfera, prędkość ogrzewania) oraz wzorec dylatometryczny (standard);
- charakterystykę badanego materiału: rodzaj materiału, długość próbki, dane o budowie wewnętrznej, literaturowe dane dotyczące właściwości cieplnych;
- wartość obliczonego wydłużenia materiału w przyjętym zakresie temperatury (zgodnie z punktem 2.3b);
- wartość średniego liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej wyznaczonego dla przyjętego zakresu temperatury (zgodnie z punktem 2.3d);

7. wartość średniego objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej wyznaczonego dla przyjętego zakresu temperatury (zgodnie z punktem 2.3e);
8. porównanie wyznaczonej wartości średniego liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej badanego materiału z wartością literaturową oraz porównanie jej z typowymi wartościami współczynnika rozszerzalności cieplnej dla innych grup materiałów inżynierskich;
9. omówienie kształtu wykresu przedstawiającego zmiany współczynnika rozszerzalności cieplnej względem temperatury (przygotowanego w punkcie 2.3c)) oraz porównanie wartości zamieszczonych na wykresie z wyznaczoną wartością średniego liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej;
10. omówienie czynników wpływających na precyzję pomiaru dylatometrycznego;
11. dyskusję dotyczącą znaczenia pomiaru korekcyjnego;
12. dyskusję otrzymanych wyników w odniesieniu do struktury badanego materiału.

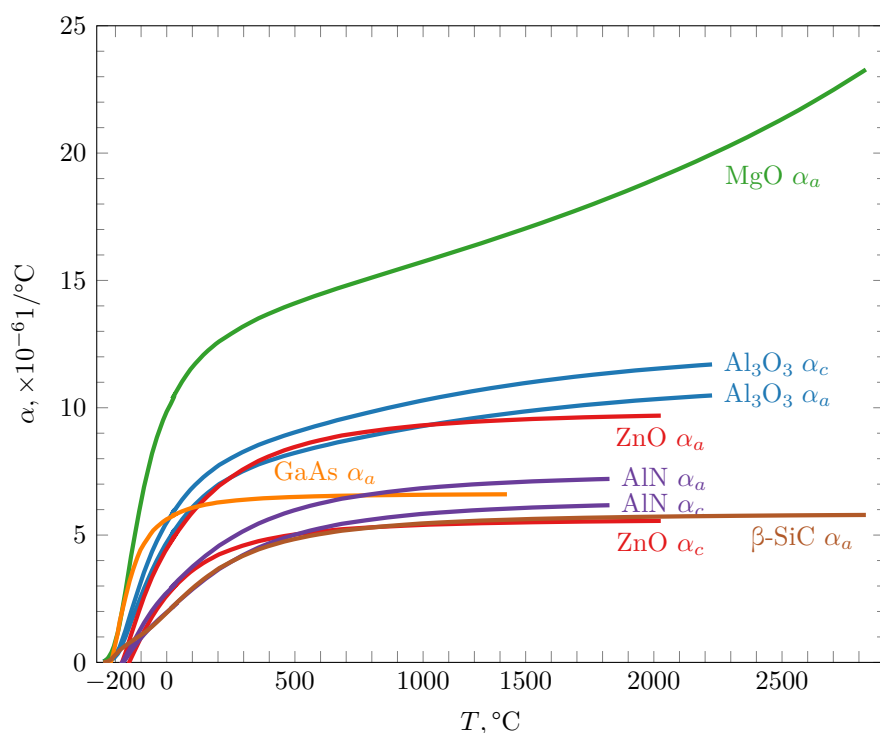
3. Przykładowe pytania i zadania do dyskusji

1. Dlaczego podczas projektowania elementów wielkogabarytowych oraz takich, które są narażone na duże różnice temperatury, należy uwzględnić zjawisko rozszerzalności cieplnej?
2. Wyjaśnij, przeprowadzając niezbędne obliczenia, dlaczego dla ciał izotropowych można z dobrą dokładnością przyjąć, że $\beta = 3\alpha$?
3. Dlaczego w niskiej temperaturze, w pobliżu 0 K, rozszerzalność cieplna jest znikoma, a wraz ze wzrostem temperatury rośnie?
4. Wyjaśnij, dlaczego dla materiałów o podobnej budowie krystalicznej pomiędzy rozszerzalnością cieplną a temperaturą topnienia występuje silna korelacja?
5. Jakie efekty mogą negatywnie wpływać na dokładność pomiarów dylatometrycznych?
6. W jakim przypadku, na krzywej dylatometrycznej mogą pojawiać się efekty, wskazujące na dynamiczne zmiany wymiarów próbki?
7. Jakie znaczenie praktyczne ma pomiar rozszerzalności cieplnej materiału?
8. Jakie informacje daje nam pomiar dylatometryczny w przypadku szkła?
9. Jaki wpływ będą miały przemiany polimorficzne szkła kwarcowego po wielokrotnym jego podgrzaniu do temperatury T_g na przebieg krzywej dylatometrycznej?
10. Czy do określenia współczynnika rozszerzalności cieplnej monokryształu wystarczy pomiar próbki wykonany w jednym kierunku?
11. Jak obliczyć średni współczynnik rozszerzalności cieplnej znając skład fazowy materiału kompozytowego?
12. Znając wartość zmian liniowych materiału, jego długości początkowej i zakresu temperatury oblicz średni liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej.
13. Znając współczynnik rozszerzalności cieplnej materiału oblicz o ile zmieni się jego długość w zadanym przedziale temperatury.

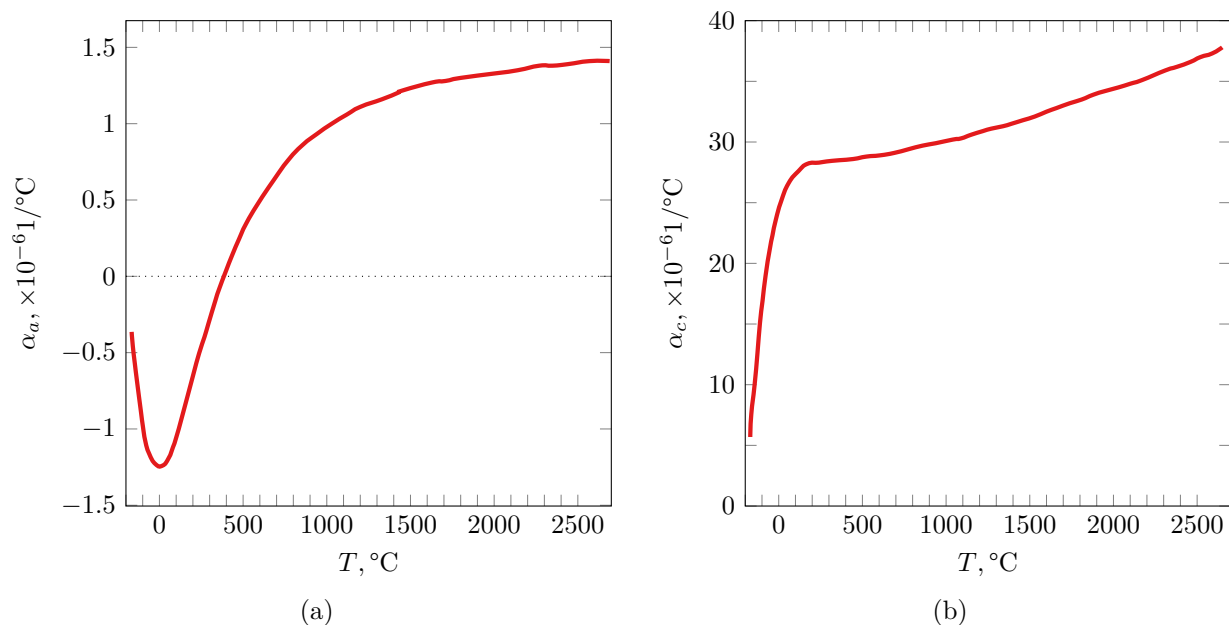
4. Literatura uzupełniająca oraz wykorzystana w części teoretycznej

- [1] R. Pampuch: *Materiały Ceramiczne*, PWN, Warszawa, 1988. ISBN: 83-01-07268-7.
- [2] M. F. Ashby, D. R. H. Jones: *Materiały inżynierskie. Cz. 1: Właściwości i zastosowania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne PWN-WNT, Warszawa, 1995.
- [3] M. F. Ashby, D. R. H. Jones: *Materiały inżynierskie. Cz. 2: Kształtowanie struktury i właściwości, dobór materiałów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne PWN-WNT, Warszawa, 1995.
- [4] M. Handke, M. Rokita, A. Adamczyk: *Krystalografia i krystalochemia dla ceramików*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2008. ISBN: 978-83-7464-192-0.
- [5] G. Grabowski: *Mikrostruktura jako podstawa modelowania numerycznego właściwości tworzyw ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków, 2022. ISBN: 978-83-65955-54-8.
- [6] J. F. Nye: *Własności fizyczne kryształów w ujęciu tensorowym i macierzowym*, PWN, Warszawa, 1962.
- [7] A. Authier, red.: *International Tables for Crystallography*, t. D. International Union of Crystallography, Dordrecht, 2003. ISBN: 978-1-4020-0714-9.
- [8] A. Bielański: *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013. ISBN: 978-83-01-16280-1.
- [9] P. W. Atkins, J. de Paula, J. Keeler: *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2022. ISBN: 978-83-01-21991-8.
- [10] W. D. Callister Jr., D. G. Rethwisch: *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, IV. John Wiley & Sons, Inc., 2012. ISBN: 978-1-118-06160-2.
- [11] J. F. Shackelford, W. Alexander: *Materials Science and Engineering Handbook*, Third. CRC Press, 2000. ISBN: 978-0849326967.
- [12] A. V. Granato, D. M. Joncich, V. A. Khonik: *Melting, thermal expansion, and the Lindemann rule for elemental substances*, Applied Physics Letters, 2010, **97**(17), s. 2010–2013.
- [13] D. W. Richerson, W. E. Lee: *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, IV. CRC Press, Boca Raton, 2018. ISBN: 978-0-4294-8824-5.
- [14] J. W. Adams, H. H. Nakamura, R. P. Ingel, R. W. Rice: *Thermal Expansion Behavior of Single-Crystal Zirconia*, Journal of the American Ceramic Society, 1985, **68**(9), s. C-228–C-231.
- [15] T. Pieczonka: *Dylatometryczna metoda wyznaczania liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej ciał stałych*. Kraków, 2010. URL: <http://www.kmimp.agh.edu.pl/pliki/TEC-Dyl.pdf> (term. wiz. 18.07.2024).
- [16] R. R. Reeber, K. Wang: *Lattice Parameters and Thermal Expansion of Important Semiconductors and Their Substrates*, MRS Proceedings, 2000, **622**, s. T6.35.1–6.
- [17] W. Morgan: *Thermal expansion coefficients of graphite crystals*, 1972, **10**(1), s. 73–79.
- [18] L. Zhao, J. Tang, M. Zhou, K. Shen: *A review of the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of graphite*, New Carbon Materials, 2022, **37**(3), s. 544–555.
- [19] G. Grabowski, R. Lach, Z. Pędzich, K. Świerczek, A. Wojteczko: *Anisotropy of thermal expansion of 3Y-TZP, α -Al₂O₃ and composites from 3Y-TZP/ α -Al₂O₃ system*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2018, **18**(1), s. 188–197.
- [20] G. Grimvall: *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1999. ISBN: 9780444827944.
- [21] H. O. Pierson: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes Processing, Properties and Applications*, Noyes Publications, New Jersey, 1994. ISBN: 978-0-8155-1339-1.
- [22] W. Martienssen, H. Warlimont: *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. ISBN: 978-3-540-44376-6.

Wykresy i tabele



Rysunek 16. Zmienność wartości głównych współczynników rozszerzalności cieplnej kryształów MgO, Al_2O_3 , ZnO, GaAs, AlN, SiC (na podst. [16])



Rysunek 17. Zmienność wartości głównych współczynników rozszerzalności cieplnej dla grafitu: (a) w kierunku osi a ; (b) w kierunku osi c (na podst. [17, 18])

Tabela 1. Wartości głównych współczynników rozszerzalności cieplnej monokryształów (na podst. [11, 19–21])

Monokryształ	Układ	(Zakres) temperatury °C	$\alpha \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ wzdłuż osi:		
			a	b	c
HfO ₂	jednoskośny	28–1098	7,9	2,1	12,1
Aragonit CaCO ₃	rombowy	20–40	35	12	10
Korund α -Al ₂ O ₃	trygonalny	22–1200		8,0	8,8
Rutyl TiO ₂	tetragonalny	26–1110		8,3	10,8
β -Sn	tetragonalny	20		16	33
Kalcyt CaCO ₃	heksagonalny	20–40		-5,6	25
Cd	heksagonalny	-190–18		18,5	48,2
Zn	heksagonalny	-220		-2	55
		-150–-100		8	65
		20–30		13	64
Mg	heksagonalny	20		25	26
Grafit C	heksagonalny	0–100		1	25
MgO	regularny	25–1000		13,63	
Diamant C	regularny	20		1	
W	regularny	20–500		4,6	

Tabela 2. Wartości liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów polimerowych (na podst. [10])

Materiał	Zakres	$\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/°C
	temperatury °C	
Polietylen (PE)	-40–60	100–200
Polietylen (LDPE)	20	180–400
Polietylen (HDPE)	20	100–200
Polipropylen (PP)	-20–90	100–150
Polistyren (PS)	-20–80	80–90
Poli(chlorek winylu) (PVC)	-20–60	50–150
Poli(metakrylan metylu) (PMMA)	-40–70	70–80
Nylon, Poliamid (PA)	-40–150	80–100
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	-40–120	60–80
Poli(tetrafluoroetylen) (PTFE)	-200–250	100–130
Silikon	20	270
Styren butadienowy (SBR)	20	220
Poliwęglan (PC)	20	122

Tabela 3. Wartości liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów ceramicznych (na podst. [11])

Grupa	Materiał	Zakres temperatury °C	$\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/°C	
Borki	TiB ₂	20–500	7,9	
		20–2000	9,8	
	ZrB ₂	25–500	5,7	
		20–1500	7,0	
Węglik	B ₄ C	20–800	4,5	
		25–2500	7,1	
	SiC	25–500	4,6	
		25–2500	5,9	
	WC	25–500	4,4	
		25–2000	7,4	
Azotki	AlN	25–500	4,8	
		25–1350	6,1	
	BN	25–500	12,2	
		25–1000	13,3	
	Si ₃ N ₄	25–500	2,1	
		25–1500	3,7	
Tlenki	Al ₂ O ₃	0–500	7,5	
		0–930	8,1	
		0–1730	8,6	
	SiO ₂	α -kwarc	25–575	22,2
			β -kwarc	25–1000
	α -trydymit	β_1 -trydymit	25–117	18,5
		β_2 -trydymit	25–163	27,5
	MgO	25–1000	10,5	
		25–1000	13,6	
	Kordieryt 2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂ $d = 2,3 \text{ g/cm}^3$	25–900	3,7	
	Mulit 3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	20–1500	5,6	
	Szkła	szkło kwarcowe	20–1250	0,5
szkło sodowe (30% mol Na ₂ O)		20–400	15	
szkło wapniowe (30% mol CaO)		20–1700	66	
szkło ołowiowe (30% mol PbO)		20–170	58	

Tabela 4. Wartości liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej metali i ich stopów (na podst. [11, 22])

Grupa	Opis	Zakres temperatury °C	$\alpha \cdot 10^{-6}$ 1/°C
Czyste metale			
	Al	20–100	23,6
	Ag	20–100	19,7
	Au	20	14,2
	Ca	20	22
	Cr	20	6,2
	Cu	20	16,5
	Fe	20	11,7
	K	20	83
	Li	20	56
	Mg	20	26
	Mn	20–100	22
	Ni	20	13,3
	Pt	20	8,3
	Si	20–1400	5
	W	20–500	4,6
	Zn	20–250	25,0
Stopy aluminium	stop odlewniczy A13	20–100	20,4
Stopy żelaza	stop Fe-C 0,56 % C	20–100	11,0
	żeliwo szare	0–100	10,5
	Inwar (36 % Ni)	20–100	1,3
Stopy cynku	stop AG40A	20–100	27,4
Stopy miedzi	miedź elektrolityczna	20–100	16,8
	brąz jubilerski (87,5 % Cu)	20–100	18,6
	mosiądz o wysokiej zawartości ołowiu	20–300	20,3
Stopy niklu	Inconel	20–100	11,8
	80Ni–20Cr	20–1000	17,3
	Konstantan	20–1000	18,8

Tabela 5. Wartości energii wiązań chemicznych (na podst. [10])

Typ wiązania	Substancja	Energia wiązania		Temperatura topnienia °C
		eV/at., j., cz.	kJ/mol	
Jonowe				
	NaCl	3,3	640	801
	MgO	5,2	1000	2800
Kowalencyjne				
	Si	4,7	450	1410
	C diament	7,4	713	>3550
Metaliczne				
	Hg	0,7	68	-30
	Al	3,4	324	660
	Fe	4,2	406	1538
	W	8,8	849	3410
Wodorowe				
	NH ₃	0,36	35	-78
	H ₂ O	0,52	51	0
Van der Waalsa				
	Ar	0,08	7,7	-189
	Cl ₂	0,32	31	-101